

**CONTINUOUS PRODUCTION OF POLYOLEFIN**

Patent Number: JP7286004  
Publication date: 1995-10-31  
Inventor(s): HAYAKAWA TETSUO; others:  
Applicant(s): UBE IND LTD  
Requested Patent: ☐ JP7286004  
Application JP19940080363 19940419  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08F2/02; C08F2/00; C08F2/04  
EC Classification:  
Equivalents:

**Abstract**

**PURPOSE:** To produce a polyolefin continuously in high productivity and high catalyst availability by withdrawing a slurry having a concentration higher than that in the polymerizer and containing polyolefin particles having a larger particle diameter from the polymerizer.

**CONSTITUTION:** This process is one for performing the slurry or bulk polymerization of an olefinic monomer, wherein for example liquefied propylene is fed into a polymerizer 1 through a line 8, a stereoregular polymerization catalyst such as a Ziegler/Natta catalyst as the main catalyst, a promoter and an electron donor are fed continuously into the line 8 in its middle, the liquefied propylene is polymerized in the polymerizer 1 to form polypropylene particles including the active catalyst and slurried in the liquefied propylene, this slurry is withdrawn from a line 11 and treated in a cyclone 7 to separate the larger particles, the smaller particles remaining in the slurry are returned to the polymerizer 1 through a line 13, and the larger particles are sent to a solid-gas separator 3 through a line 15, separated from the liquefied propylene, withdrawn from a line 20 and recovered as a product.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-286004

(43) 公開日 平成7年(1995)10月31日

| (51) Int.Cl. <sup>6</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|--------|-----|--------|
| C 0 8 F                   | 2/02 | MAN    |     |        |
|                           | 2/00 | MAF    |     |        |
|                           | 2/04 | MAW    |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平6-80363  
(22) 出願日 平成6年(1994)4月19日

(71) 出願人 000000206  
宇部興産株式会社  
山口県宇部市西本町1丁目12番32号  
(72) 発明者 早川 徹男  
千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興  
産株式会社千葉石油化学工場内  
(72) 発明者 井上 篤司  
千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興  
産株式会社千葉石油化学工場内  
(72) 発明者 朝賀 裕之  
千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興  
産株式会社千葉石油化学工場内

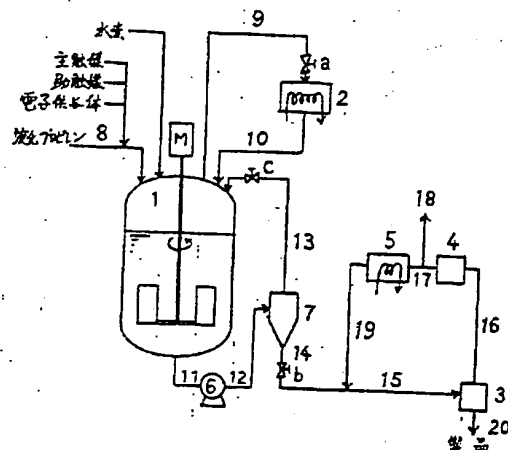
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィンの連続製造プロセス

(57) 【要約】

【構成】 プロピレン等をスラリー重合又はバルク重合してポリプロピレンを製造するプロセスにおいて、重合槽内のスラリーを連続的に抜き出し、スラリー中のポリプロピレン粒子をサイクロン等で連続的に分級し、径の小さなポリプロピレン粒子のスラリーのみを重合槽内に戻し、径の大きなポリプロピレン粒子のスラリーを製品として回収する。

【効果】 重合触媒の利用効率が向上し、プロピレンの仕込み量に対するポリプロピレンの収率が高まる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 1又は2以上の重合槽を用いて、立体規則性触媒によってオレフィン系モノマーをスラリー重合し又はバルク重合してポリオレフィンを製造するプロセスにおいて、(a)重合槽内のスラリーを連続的に抜き出し、(b)抜き出したスラリー中のポリオレフィン粒子を連続的に分級し、重合槽内のスラリー濃度よりも高いスラリー濃度を有し、且つスラリー中のポリオレフィン粒子が主に粒径の大きなものから構成されるところのスラリーを得、(c)このスラリーを重合系外に取り出し、重合槽から抜き出したスラリーの残りの部分を当該重合槽に戻す、ことを特徴とするポリオレフィンの連続製造プロセス

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、1の重合槽又は2以上の直列に接続した重合槽中で、チーグラ-ナッタ触媒等の立体規則性触媒によってオレフィン系のモノマーを連続的に重合するポリオレフィンの連続製造プロセスの改良に関する。

【0002】

【従来の技術】 高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・プロピレンゴム、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体等のポリオレフィンは、チーグラ-ナッタ触媒等の立体規則性触媒を用いて、単独の重合槽或いは2以上の直列に接続した重合槽中で、スラリー重合やバルク重合等のプロセスにより、連続的に製造されることが多い。これらのプロセスにおいては、ポリオレフィンは、内部に触媒を包含した粒子として回収される。

【0003】 スラリー重合やバルク重合において、モノマー供給量に対する転化率を高めるため、重合槽中のスラリー濃度を高めることが検討された。しかし、スラリー重合やバルク重合において重合槽中のスラリー濃度を余り高くすると、攪拌が困難となり均一な重合が困難になるという問題があることはこれまでも知られていた。例えば、スラリー重合によるプロピレンの重合においては、スラリー濃度は35重量%が安定運転のできる限界であるといわれていた。一方、バルク重合においては50重量%程度が安定運転の限界と言われていた。

【0004】 従来、バルク重合においては、重合槽内のスラリーは重合槽に設けた抜き出しラインから断続的に抜き出していた。これは、重合槽の内部が20~60kg/cm<sup>2</sup> Gの高圧である一方、抜き出しライン内部は1~10kg/cm<sup>2</sup> G程度の低圧であるからである。このように断続的にスラリーを抜き出すことにより、重合槽の内圧を保つとともに、バルブの開閉タイミングを制御することによりスラリーの抜き出し量を制御していた。

【0005】

【解決すべき課題】 従来は、このように重合槽内のスラリーを単にそのまま断続的に抜き出していたに過ぎなかったため、重合槽中のスラリー濃度が、そのままモノマー供給量当たりのポリオレフィン粒子への転化率となり、モノマー供給量当たりのポリオレフィン粒子への転化率は上記の制限を超えることができなかった。又、抜き出されたスラリーには、粒径の小さなポリオレフィン粒子も大量に含まれていた。これらの粒径の小さいポリオレフィン粒子は未だ重合が余り進行しておらず、粒子中の触媒の活性点密度が高く且つ活性が未だかなり高い。従って、未だ活性の高い触媒がポリオレフィン粒子に含まれた形でショートパスすることになるので、触媒の利用効率が低くなり、生産性が低下するという問題があった。

【0006】 又、活性点密度の高い、即ち滞留時間の短い粒径の小さなポリオレフィン粒子が製品に混入するので、フィルムグレードにおいてはフィッシュアイが生じやすくなり、射出成形グレードにおいては耐衝撃強度の高い成形品が得られず、又、成形品に表面荒れが生じやすいという問題があった。

【0007】 更に、抜き出しラインからは、上にも述べたように重合槽内のスラリーをそのまま抜き出すので、ポリオレフィン粒子とともに大量のモノマーも抜き出されることとなる。このため、回収すべきモノマー量が多くなる結果、モノマー回収設備が大型化し、モノマー回収に要するエネルギーが多くなるという問題があった。本発明は、従来のスラリー重合やバルク重合等のプロセスにおける生産性及び触媒利用効率の改善を目的とする。

【0008】

【課題解決のための手段】 本発明は、1又は2以上の重合槽を用いて、立体規則性触媒によってオレフィン系モノマーをスラリー重合し又はバルク重合しポリオレフィンを製造するプロセスにおいて、(a)各重合槽において当該重合槽内のスラリーを連続的に抜き出し、(b)抜き出したスラリーを連続的に分級し、スラリー濃度が重合槽内のスラリー濃度よりも高く且つスラリー中のポリオレフィン粒子が主に粒径の大きなものから構成されるところのスラリーを得、(c)このスラリーを重合系外に取り出し、重合槽から取り出したスラリーの残りの部分を当該重合槽に戻す、ことを特徴とするものに関する。

【0009】 本発明の連続製造プロセスは、各種ポリオレフィンの製造に適用できる。具体的には、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・プロピレンゴム、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体等のポリオレフィンの製造に適用できる。

【0010】 このプロセスで用い得るオレフィン系モノマーとしては炭素数2~8の $\alpha$ -オレフィンが挙げられる。具体的にはエチレン、プロピレン、1-ブテン、1

ーペンテン、4-メチルペンテン-1、1-ヘキセン、1-オクテンからなる群から選ばれる1種又は2種以上の $\alpha$ -オレフィンがある。

【0011】用い得る触媒としては、立体規則性触媒が挙げられる。具体的には、 $TiCl_4-AlR_3$ 系(Rはアルキル基)触媒や、 $TiCl_4-AlR_2X$ (Xはハロゲン)系触媒、或いはこれらを塩化マグネシウムや水酸化マグネシウムに担持した触媒、或いは、 $TiCl_4-AlR_3$ 系触媒や、 $TiCl_4-AlR_2X$ 系触媒をマグネシウムアルコキシドと反応させたもの等のポリエチレン製造用チーグラ-ナッタ触媒、 $TiCl_3-AlR_2X$ 系触媒等の第1世代チーグラ-ナッタ触媒、所謂Solvay触媒等の第2世代チーグラ-ナッタ触媒、内部ドナーとしてフタル酸ジエステル等を含んだハロゲン化マグネシウムにハロゲン化チタンを担持させた担持型固体触媒と有機Al化合物と各種シラン化合物等の外部ドナーとを組み合わせる調製した第3世代チーグラ-ナッタ触媒等のポリプロピレン製造用チーグラ-ナッタ触媒が挙げられる。更に、 $VOCl_3$ や $VC l_4$ 等のV化合物とエチルアルミニウムセスキクロライド等の有機Al化合物を主要成分とするエチレン-プロピレンゴム製造用触媒、及び各種カミンスキー触媒等も好ましく用いられる。

【0012】本発明の連続製造プロセスを適用し得る重合プロセスとしては、単独の重合槽、又は直列に接続した2以上の重合槽を用いた連続重合が挙げられ、具体的には、スラリー重合及びバルク重合等に好ましく適用できる。ここでスラリー重合とは、オレフィン系モノマーは溶解するが生成したポリオレフィンが溶解しない溶媒中で重合を行なうプロセスをいう。一方、バルク重合は、オレフィン系モノマー中で重合を行なうプロセスをいう。

【0013】本発明の連続製造プロセスにおいては、ポリオレフィン粒子を未反応モノマーや溶媒とともに重合槽からスラリーとして抜き出し、このスラリー中のポリオレフィン粒子を粒径の大きなものと小さなものに分ける。そして粒径の小さなポリオレフィン粒子は、未反応モノマーや溶媒の大部分とともに重合槽に戻される。一方、粒径の大きなポリオレフィン粒子は、未反応モノマーや溶媒の一部分とともにスラリーとして重合系外に取り出される。この重合系外に取り出されるスラリーを以下「濃縮スラリー」ということとする。濃縮スラリーのスラリー濃度は、重合槽内のスラリー中のそれよりも大きいことが必要であるが、スラリー濃度が75重量%を超えると、濃縮スラリーの流動性が低くなり、重合系外に円滑に取り出すことができなくなるから好ましくない。特に好ましいスラリー濃度は70重量%以下である。

【0014】バルク重合において、従来通り重合槽内のスラリー濃度を50重量%となるようにして重合を行う

場合、濃縮スラリーのスラリー濃度は50重量%より高く75重量%以下、好ましくは50重量%より高く70重量%以下、特に好ましくは60~70重量%の範囲にはいるようにする。スラリー重合においては、従来通り重合槽内のスラリー濃度を35重量%となるようにして重合を行う場合、濃縮スラリーのスラリー濃度は35重量%より高く75重量%以下、好ましくは35重量%より高く60重量%以下、特に好ましくは40~50重量%の範囲にはいるようにする。

【0015】ポリオレフィン粒子を粒径の大きな粒子と小さな粒子に分ける方法としては各種のものが可能であるが、連続運転が極めて容易であり可動部が殆どなく液体の停滞が殆ど無いという点で、特にサイクロンを用いることが好ましい。この他、湿式分級装置や遠心分離機等も好ましく用いられる。

【0016】

【発明の効果】本発明の連続製造プロセスにおいては、重合系から取り出される濃縮スラリー中の未反応モノマーとポリオレフィン粒子の合計量は、重合槽に新たに仕込まれるモノマーの量に等しくなるので、濃縮スラリー中のスラリー濃度が、仕込みモノマーの転化率に当たることになる。本発明の連続製造プロセスにおいては、濃縮スラリーのスラリー濃度は重合槽内のスラリー濃度より高いから、従来のバルク重合やスラリー重合と比較してモノマーの転化率を高めることができる。例えば、本発明のプロセスをバルク重合に採用した場合、濃縮スラリーのスラリー濃度は50重量%より高く75重量%まで可能であるから、モノマーの転化率を従来の50重量%に比べ大幅に高めることができる。従って、回収モノマーの量が減少するから、モノマー回収に要するエネルギーは減少し、モノマー回収に要する原材料、スチーム、電力等の原単位も大幅に減少するというメリットもある。又、モノマー回収設備に余力が生まれ回収モノマーの精製度を向上させることができる。更に、粒径の小さい、即ち高活性且つ活性点密度の高い触媒を含むポリオレフィン粒子は、その殆どが重合槽に戻され重合に関与するから、触媒の利用効率も高くできるという特徴がある。そして、これらの粒径の小さな粒子が製品に混入することが少なくなるから、射出成形グレードにおいては耐衝撃性の高い製品が得られ、フィルムグレードにおいてはフィッシュアイの発生を抑えることができる。

【0017】

【実施例】以下、第三世代チーグラ-ナッタ触媒を用いたプロピレンのバルク重合プロセスであって単一の重合槽で重合をおこなうものに本発明の連続製造プロセスを適用した例を挙げて、本発明の連続製造プロセスについて詳しく説明する。

【0018】図1は、本実施例のプロセスの一例であって、ポリオレフィン(ポリプロピレン)粒子を粒径の大きな粒子と粒径の小さな粒子に分けるのにサイクロンを

用いた例を示すプロセス図である。図2は、従来のプロピレンのバルク重合プロセスの一例を示すプロセス図である。

【0019】 図中、1は重合槽を、2はコンデンサーを、3は固-気分離器を、4は圧縮機を、5はヒーターを、6はポンプを、7はサイクロンを示す。a、b、c、dは各々流量調節弁を示す。8は液化プロピレンを重合槽1に供給するためのラインを、9は重合槽1から蒸発したプロピレン及び水素を含む混合ガスをコンデンサー2に導くためのラインであり、途中には流量調節弁aが設けられている。10はコンデンサー2から液化プロピレンを重合槽1に戻すためのライン、11及び12は、重合槽からポリオレフィン（ポリプロピレン）粒子と液化プロピレンのスラリーを抜き出してサイクロン7に導くためのラインであり、13はポリオレフィン（ポリプロピレン）粒子と液化プロピレンの混合物を重合槽1に戻すラインである。

【0020】 以下、図1に示したプロセスの作用について説明する。

【0021】 液化プロピレンはライン8を通過して重合槽1に供給される。液化プロピレンの供給量は、重合槽1内部の液面の高さが一定となるように制御される。ライン8の途中から、主触媒、助触媒、及び電子供与体が供給される。主触媒としては例えば塩化チタンを塩化マグネシウムに担持させたものと有機アルミニウム化合物とを反応させたもの、及び予備重合された触媒等が用いられる。又助触媒としては有機アルミニウム化合物を、電子供与体としては各種シラン化合物が用いられる。主触媒、助触媒及び電子供与体は、連続的に供給することができる。重合槽1内部では、ライン8から供給された液化プロピレンが重合し、活性を有する触媒を包含したポリプロピレン粒子として液化プロピレン中に懸濁しスラリーとなっている。一方、スラリー中の液化プロピレンの一部は気化し、重合槽1内で発生した重合熱を除去する。そして気化したプロピレンは、プロパン等不純物として含まれていた炭化水素ガスや、分子量調節剤として添加された水素等とともに混合ガスとしてライン9を通してコンデンサー2に導かれる。

【0022】 ライン9を通して重合槽1から除去された混合ガスは、コンデンサー2に導かれ、そこで気化プロピレンは液化し、ライン10を通過して再び重合槽1に戻される。コンデンサー2に導かれる混合ガスの量は、流量調節弁aの開き度を加減することによって調節される。重合槽1の内圧即ち重合温度は、コンデンサー2に導かれる混合ガスの量を増減することにより調節される。

【0023】 重合槽1内で生成したポリプロピレン粒子のスラリーはライン11を通して重合槽1より抜き出され、ライン12を通してサイクロン7に供給される。サイクロン7において、スラリー中のポリプロピレン粒子

は粒径の大きな粒子と粒径の小さな粒子に分けられる。粒径の小さな粒子はサイクロン7の上部からスラリーとして回収され、ライン13を通して重合槽1に戻される。一方、粒径の大きな粒子は、濃縮スラリーとなってサイクロン7の底部から流量調節弁bを通して排出され、ライン15を通して固-気分離器3に送られる。濃縮スラリーのスラリー濃度は、流量調節弁b及びcで調節することにより増減できる。濃縮スラリーは、流量調節弁bから排出されると、中に含まれている液化プロピレンが直ちに気化し、低温の気化プロピレンと粒径の大きなポリプロピレン粒子の混合物になる。この混合物はライン16、17、及び19を循環する循環ガスと合流し、固-気分離器3に送られる。尚、濃縮スラリーは断続的に排出することが好ましい。

【0024】 固-気分離器3で気化プロピレンとポリプロピレン粒子とが分離され、ポリプロピレン粒子はライン20を通して取り出される。ライン20を通して取り出したポリプロピレン粒子は、必要に応じ脱灰工程、脱アタクチックポリプロピレン工程、乾燥工程、又はペレット化工程に送り、製品として回収することができる。又、ライン20からのポリプロピレン粒子を次の重合槽に供給し、この重合槽に同一または異なるモノマーを追加して、第2段目の重合を行ってもよい。第2段目の重合において供給するモノマーとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチルペンテン-1、1-ヘキセン、1-オクテンからなる群から選ばれた1種又は2種以上の $\alpha$ -オレフィンが好ましい。

【0025】 一方、固-気分離器3で分離された気化プロピレンはライン16、17、及び19を循環する。そして、気化プロピレンの一部はライン18から抜き出され、表示しないモノマー回収工程に送られる。

【0026】 以下、実際のポリプロピレンのバルク重合に本発明の連続製造プロセスを適用した例を示す。尚、プロピレンとしては純度95%のものをを用いた。不純分は主にプロパンであった。

【0027】 得られたポリプロピレン粒子について、以下のようにして物性を測定した。尚、粒径分布、メルトフローレート、及びアイソタクチック部分の割合は脱灰前のポリプロピレン粒子について測定し、フィッシュアイ、Izod衝撃強度、及び射出成形品の外観については、脱灰後のポリプロピレン粒子について測定した。

粒径分布： 目の大きさが7.4 $\mu$ mの篩、及び目の大きさが840 $\mu$ mの篩でポリプロピレン粒子を分級し、粒径74 $\mu$ m未満のポリプロピレン粒子及び粒径840 $\mu$ mを超える粒径のポリプロピレン粒子の割合を求めた。

メルトフローレート (MF) : ASTM D1238に準拠して測定した。

アイソタクチック部分の割合 (HI) : 得られたポリプロピレン粒子を、ホットプレスにより0.1mm厚さのフ

フィルムとし、そのフィルムを1cm角に裁断し、この裁断フィルムを、ソックスレー抽出器を用いて沸騰ノルマルヘプタンで6時間抽出し、不溶解分の割合を測定した。  
フィッシュアイ：Tダイを用いて厚み25 $\mu$ mのフィルムを得、このフィルムについてヒューテック製フィッシュアイカウンターでフィッシュアイの個数を測定し、450cm<sup>2</sup>当たりの個数で表した。

Izod衝撃強度：ASTM D256に準拠して測定した。

射出成形品の外観：Izod衝撃強度の測定に用いたテストピースについて目視で外観を評価した。

【0028】〔実施例1〕図1のプロセスでプロピレンのバルク重合を行った例を示す。この実施例においては重合槽1には200リットルの攪拌機付重合槽を用いた。

【0029】先ず、主触媒の調製方法について述べる。30リットルの攪拌機を備えたジャケット付予備重合槽に、ノルマルヘプタン15リットルを仕込み、これを10℃に保持しつつ、トリエチルアルミニウム(TEA)の15重量%ノルマルヘプタン溶液0.7リットルを仕込んだ。更に、*t*-ブチルエチルジメトキシシラン(TBEDMS)の0.1mol/リットルノルマルヘプタン溶液0.7リットルを仕込み、東邦チタニウム株式会社製THC-32A触媒を500g充填した。予備重合槽内は窒素ガスで0.5kg/cm<sup>2</sup>Gに加圧した。ここで、THC-32A触媒は変性された塩化マグネシウム上に塩化チタンを担持させたものである。次いで、プロピレンガス500gを当該予備重合槽に圧入した。圧入時は圧力2.0kg/cm<sup>2</sup>Gに保持したが、40分経過後圧力は0.5kg/cm<sup>2</sup>Gとなり予備重合は完了した。得られた主触媒はスラリー状であり、固形分濃度は61g/リットルであった。当該スラリーを定量的に重合槽に供給することにより、以下の重合反応に供した。

【0030】次に、重合について述べる。重合は、200リットルの攪拌機を備えたジャケット付重合槽を用い、110リットルの液量で重合を行った。助触媒としてはTEAを、電子供与体としてはTBEDMSを用いた。モノマーである液化プロピレンは、重合槽1内部の液面の高さが一定になるように、ライン8から供給した。プロピレンのフィード量は36.500g/hrであった。主触媒は、THC-32A触媒換算で0.5g/hr、TEA及びTBEDMSは、各々純品換算で6.4g/hr及び1.5g/hrの割合で重合槽1に供給した。分子量調節用の水素ガスは、重合して得られたポリプロピレン粒子のメルトフローレートが80となるように、重合槽1に供給した。このときの供給量は233ノルマルリットル/hrであった。

【0031】重合は78℃で行った。

【0032】生成したスラリーを、重合槽1の底部に設

けられたライン11を通し連続的に抜き出し、ポンプ6によりサイクロン7に送り込み、粒径の大きな粒子のスラリーと粒径の小さな粒子のスラリーに分けた。粒径の大きな粒子のスラリーはサイクロン7の底部から濃縮スラリーとして抜き出し、粒径の小さな粒子のスラリーはサイクロン7の上部から抜き出し、ライン13を通して重合槽1内に戻した。濃縮スラリーは、ライン14を通して流量調節弁bを断続的に開閉してライン15に送り込んだ。濃縮スラリーのスラリー濃度は、流量調節弁cの開き度を調整することにより55重量%に調整した。当該濃縮スラリー中の液化プロピレンは流量調節弁bの出口で気化し、濃縮スラリーはポリプロピレン粒子と気化したプロピレンとの混合物となった。流量調整弁bを出た混合物を、固-気分離器(バッグフィルター)3に送り込み、ポリプロピレン粒子と、気化プロピレンとに分離し、ポリプロピレン粒子をポリプロピレン粉末として回収した。1時間あたり回収されたポリプロピレン粉末の量は20.1kgであった。回収されたポリプロピレン粉末は、脱灰用の混合液中で、触媒抽出及び洗浄を行い、脱灰した。脱灰は以下のようにして行った。先ず、スラリー濃度20重量%となるように混合液中にポリプロピレン粒子を懸濁させて85℃、30分の条件でポリプロピレン粒子中の触媒を抽出・除去し、次いで、このポリプロピレン粒子に混合液を85℃で吹き付けて洗浄した。触媒抽出と洗浄は2回繰り返した。脱灰後のポリプロピレン粒子は、60℃、10torrの条件で12時間乾燥した。一方、固-気分離器3で分離した気化プロピレンは、圧縮機4及びヒーター5を通し、ライン16、17及び19からなる循環ラインを循環させるとともに、その一部をライン18から抜き出し、循環量が一定になるようにした。

【0033】運転は安定して行えた。又、得られたポリプロピレンは、メルトフローレート(MFR)が80、アイソタクチック構造割合(HI)が98.7%であった。粒径分布は、ポリプロピレン粒子全体100重量%の内、粒径74 $\mu$ m未満のものが1.0重量%、粒径840 $\mu$ mよりも大きなものが25.5重量%であった。又、アイゾッド衝撃強度は5.5kgf·cm/cmと優れる一方、フィッシュアイの個数は6個/450cm<sup>2</sup>に過ぎなかった。得られた射出成形品の表面状態は極めて平滑であった。

【0034】〔実施例2〕濃縮スラリーのスラリー濃度を60重量%に調整した以外は、実施例1と同様にして実施した。このときのプロピレンの供給量は33.700g/hr、水素の供給量は203ノルマルリットル/hrであった。そして1時間あたり回収されたポリプロピレン粉末の量は20.2kgであった。運転は安定して行えた。又、得られたポリプロピレンは、メルトフローレート(MFR)が80、アイソタクチック構造割合(HI)が98.7%であり、粒径分布は、ポリプロピ

レン粒子全体100重量%の内、粒径74 $\mu$ m未満のものが0.7重量%、粒径840 $\mu$ mよりも大きなものが26.0重量%であった。アイゾッド衝撃強度は6.0 kgf $\cdot$ cm/cmと優れる一方、フィッシュアイの個数は4個/450cm<sup>2</sup>に過ぎなかった。得られた射出成形品の表面状態は極めて平滑であった。

【0035】〔実施例3〕濃縮スラリーのスラリー濃度を65重量%に調整した以外は、実施例1と同様にして実施した。このときのプロピレンの供給量は31.50 g/hr、水素の供給量は178ノルマルリットル/hrであった。そして1時間あたり回収されたポリプロピレン粉末の量は20.5kgであった。運転は安定して行えた。又、得られたポリプロピレンは、メルトフローレート (MFR) が80、アイソタクチック構造割合 (HI) が98.7%であり、粒径分布は、ポリプロピレン粒子全体100重量%の内、粒径74 $\mu$ m未満のものが0.5重量%、粒径840 $\mu$ mよりも大きなものが26.5重量%であった。アイゾッド衝撃強度は6.5 kgf $\cdot$ cm/cmと優れる一方、フィッシュアイの個数は3個/450cm<sup>2</sup>に過ぎなかった。得られた射出成形品の表面状態は極めて平滑であった。

【0036】〔実施例4〕濃縮スラリーのスラリー濃度を70重量%に調整した以外は、実施例1と同様にして実施した。このときのプロピレンの供給量は30.00 g/hr、水素の供給量は158ノルマルリットル/hrであった。そして1時間あたり回収されたポリプロピレン粉末の量は21.0kgであった。運転は安定して行えた。又、得られたポリプロピレンは、メルトフローレート (MFR) が80、アイソタクチック構造割合 (HI) が98.8%であり、粒径分布は、ポリプロピレン粒子全体100重量%の内、粒径74 $\mu$ m未満のものが0.5重量%、粒径840 $\mu$ mよりも大きなものが26.0重量%であった。アイゾッド衝撃強度は6.5 kgf $\cdot$ cm/cmと優れる一方、フィッシュアイの個

数は3個/450cm<sup>2</sup>に過ぎなかった。得られた射出成形品の表面状態は極めて平滑であった。

【0037】〔実施例5〕濃縮スラリーのスラリー濃度を75重量%に調整した以外は、実施例1と同様にして実施した。このときのプロピレンの供給量は25.30 g/hr、水素の供給量は131ノルマルリットル/hrであった。そして1時間あたり回収されたポリプロピレン粉末の量は19.0kgであった。運転は安定して行えたが、濃縮スラリーの抜き出しに若干の変動が見られた。得られたポリプロピレンは、メルトフローレート (MFR) が80、アイソタクチック構造割合 (HI) が98.8%であり、粒径分布は、ポリプロピレン粒子全体100重量%の内、粒径74 $\mu$ m未満のものが0.5重量%、粒径840 $\mu$ mよりも大きなものが26.0重量%であった。アイゾッド衝撃強度は6.5 kgf $\cdot$ cm/cmと優れる一方、フィッシュアイの個数は5個/450cm<sup>2</sup>に過ぎなかった。得られた射出成形品の表面状態は平滑であった。

【0038】〔比較例1〕図2に示す従来のプロセスでプロピレンのバルク重合を行い、重合槽1へのプロピレンのフィード量が40.000 g/hrとなった以外は、実施例1と同様に実施した。1時間当たりのポリプロピレン粉末の回収量は20.0kg/hrであった。得られたポリプロピレンは、メルトフローレート (MFR) が80、アイソタクチック構造割合 (HI) が98.7%であり、粒径分布は、ポリプロピレン粒子全体100重量%の内、粒径74 $\mu$ m未満のものが3.0重量%、粒径840 $\mu$ mよりも大きなものが25.0重量%であった。アイゾッド衝撃強度は4.5 kgf $\cdot$ cm/cmと劣る一方、フィッシュアイの個数は15個/450cm<sup>2</sup>もあった。得られた射出成形品の表面状態は良好であった。

【0039】

【表1】

|                  |                               | 実 施 例     |           |           |           |            | 比較例  |
|------------------|-------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|------|
|                  |                               | 1         | 2         | 3         | 4         | 5          | 1    |
| 重<br>合<br>条<br>件 | 温 度<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | 78        | 同左        | 同左        | 同左        | 同左         | 同左   |
|                  | 液 量<br>(リットル)                 | 110       | 同左        | 同左        | 同左        | 同左         | 同左   |
|                  | 主触媒供給量<br>( $\text{g/hr}$ )   | 0.5       | 同左        | 同左        | 同左        | 同左         | 同左   |
|                  | TEA供給量<br>( $\text{g/hr}$ )   | 6.4       | 同左        | 同左        | 同左        | 同左         | 同左   |
|                  | TBEDMS<br>( $\text{g/hr}$ )   | 1.5       | 同左        | 同左        | 同左        | 同左         | 同左   |
|                  | 水 素<br>( $\text{NL/hr}$ )     | 233       | 203       | 178       | 158       | 131        | 259  |
|                  | 重合槽内スラリー<br>濃度 (Wt%)          | 50        | 50        | 50        | 50        | 50         | 50   |
| 結<br>果           | 濃縮スラリー濃度<br>(Wt%)             | 55        | 60        | 65        | 70        | 75         | 50   |
|                  | ポリン供給量<br>( $\text{kg/hr}$ )  | 36.5      | 33.7      | 31.5      | 30.0      | 25.3       | 40.0 |
|                  | ポリ回収量<br>( $\text{kg/hr}$ )   | 20.1      | 20.2      | 20.5      | 21.0      | 19.0       | 20.0 |
|                  | 運転安定性                         | 良好        | 良好        | 良好        | 良好        | 若干の<br>変動有 | 良好   |
|                  | MP (g/10分)                    | 8.0       | 8.0       | 8.0       | 8.0       | 8.0        | 8.0  |
|                  | HI (%)                        | 98.7      | 98.7      | 98.7      | 98.8      | 98.8       | 98.7 |
|                  | 粒径分布<br>< 74 $\mu\text{m}$    | 1.0       | 0.7       | 0.5       | 0.5       | 0.5        | 3.0  |
|                  | > 840 $\mu\text{m}$           | 25.5      | 26.0      | 26.5      | 26.0      | 26.0       | 25.0 |
|                  | 74 $\mu\text{m}$ 個数           | 6         | 4         | 3         | 3         | 5          | 15   |
|                  | Izod衝撃強度                      | 5.5       | 6.0       | 6.5       | 6.5       | 6.5        | 4.5  |
|                  | 射出成形品<br>外 観                  | 極めて<br>良好 | 極めて<br>良好 | 極めて<br>良好 | 極めて<br>良好 | 極めて<br>良好  | 良好   |

【0040】

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の連続製造プロセスをポリプロピレンのバルク重合に適用した例を示すプロセス図

【図2】 従来のポリプロピレンのバルク重合のプロセスを示すプロセス図

【符号の説明】

- 1・・・重合槽
- 2・・・コンデンサー
- 3・・・固-気分離器
- 4・・・圧縮機
- 5・・・ヒーター
- 6・・・ポンプ

7・・・サイクロン

8・・・液化プロピレンを重合槽1に供給するためのライン

9・・・重合槽1からの混合ガスをコンデンサー2に導くためのライン

10・・・コンデンサー2からの液化プロピレンを重合槽1に戻すためのライン

11及び12・・・ポリオレフィン (ポリプロピレン) 粒子と液化プロピレンのスラリーを重合槽から抜き出してサイクロン7に導くためのライン

13・・・ポリオレフィン (ポリプロピレン) 粒子と液化プロピレンのスラリーを重合槽1に戻すラインである。



